



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Appl. No. : 10/543,121 Confirmation No. 4365  
Applicant (s) : Gilbert Bouquet et al.  
Filed : July 22, 2005  
TC/A.U. : 1711  
Examiner : Olga Asinovsky  
Title : PARTICLE SIZE AND MORPHOLOGY CONTROL IN  
RUBBER MODIFIED MONOVINYLDENE AROMATIC  
POLYMERS  
Docket No. : 62723A  
Customer No. : 00109

I HEREBY CERTIFY THAT THIS CORRESPONDENCE IS BEING  
DEPOSITED WITH THE UNITED STATES POSTAL SERVICE AS  
FIRST CLASS MAIL WITH SUFFICIENT POSTAGE IN AN ENVELOPE  
ADDRESSED TO: ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS,  
WASHINGTON, DC 20231, ON:

November 1, 2007

DATE OF DEPOSIT

Melissa Van Meter

PRINT, OR TYPE NAME OF PERSON SIGNING CERTIFICATE

*Melissa Van Meter*

SIGNATURE OF PERSON SIGNING CERTIFICATE

*November 1, 2007*

DATE OF SIGNATURE

AFFIDAVIT Under  
37 CFR 1.132

STATE OF MICHIGAN)

) ss.

County of Midland )

I, Gilbert C. Bouquet declare and state:

I am a citizen of Belgium, and reside at Gent, Estafetteweg 14.

I received a Bachelor Degree in Chemistry from The University of Gent in 1980; that I received a Master degree in Chemistry from The University of Gent in 1982; and that I received the degree of Doctor of Philosophy in Polymer Chemistry from The University of Gent in 1988.

I joined Dow Benelux NV in Terneuzen, Netherlands as a Research Chemist in Terneuzen in 1987, and currently I am a Senior Research Specialist within the Performance Plastics Business of The Dow Chemical Company;

I have 18 years of experience with acrylonitrile, butadiene, and styrene terpolymers (ABS), including (i) their composition, (ii) their methods of preparation, (iii) their use in various articles of manufacture, and (iv) the measurement and interpretation of their various properties.

I have presented herein below a correlation between molecular weight (Mw) and solution viscosity for butadiene rubbers used in the Examples of the present invention, values reported in the prior art, and values determined by Dow.

Solution Viscosity versus Molecular Weight For Diene Rubbers

The molecular weights and solution viscosities for the rubbers used in the Examples of US Application Serial No. 10/543,121 are as follows:

Example	Rubber	Mw (kg/mole)	Solution Viscosity (cps)
1	A	93000	10
2	B	135000	25
3	C	193000	33
4	E	115000	24
5	F	90000	10

The molecular weights and solution viscosities for the rubbers reported in JP 4-88006 (Table 1) and determined by Dow Chemical on two commercial rubbers is as follows:

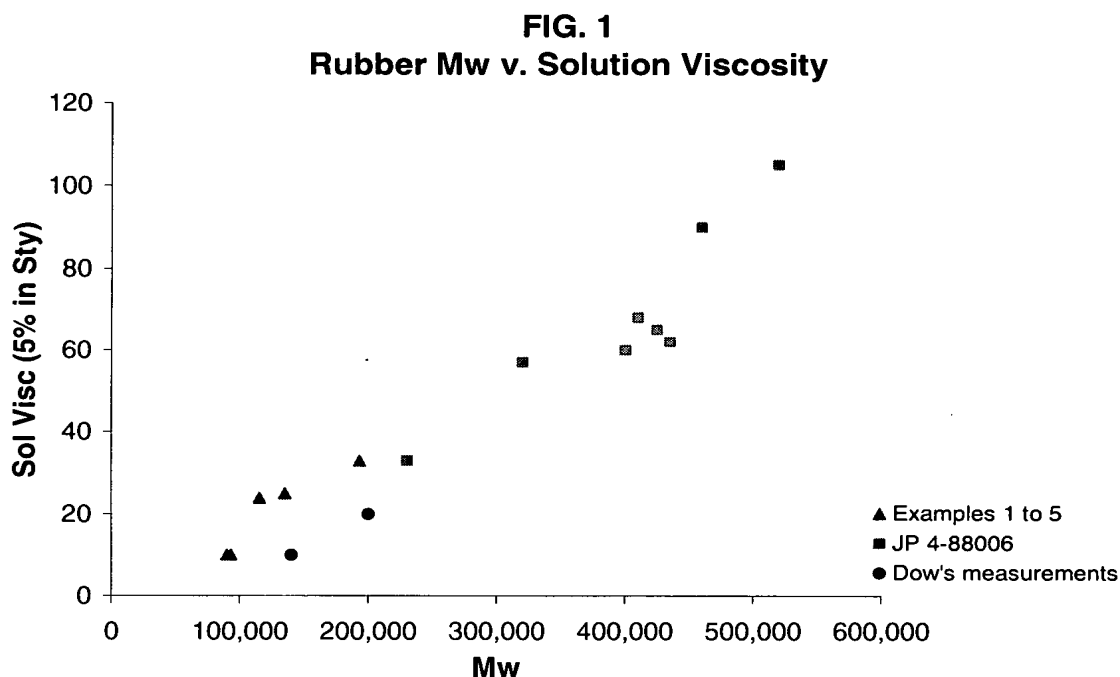
	Mw	Solution Viscosity (cps)	wt% Styrene
Reported in JP 4-88006:			
	425000	65	30
	435000	62	35
	410000	68	25
	400000	60	29
	400000	60	29
	460000	90	30
	320000	57	25
	400000	60	29
	350000	33	50
	400000	60	29
	230000	33	30
	520000	105	30
	400000	60	29
	400000	60	29

Dow analysis of commercial rubbers:

STEREON 205	140000	10	30
JT-42	200000	20	5

STEREON™ 205 is a 25wt% styrene/75wt% butadiene block rubber commercially available from Firestone with a Mw of 140,000 and JT-42 is a 5wt% styrene/95wt% butadiene block rubber commercially available from Asahi with a Mw of 200,000 kg/mole.

The data is represented graphically below in Figure 1:



Further, I have conducted and supervised the following test in order to determine, and evaluate the resulting properties, especially gloss, of an ABS resin manufactured from a functionalized rubber having a specific solution viscosity.

#### Comparative Example A

A continuous polymerization apparatus composed of three 2.4 liter plug flow reactors connected in series, wherein each plug flow reactor is divided in three zones of equal size, each zone having a separate temperature control and equipped with an agitator (temperature settings of 107/110/114°C with an agitator speed of 120 rpm; 114/116/120°C with an agitator speed of 120 rpm; 125/140/150°C with an agitator speed of 30 rpm respectively), is continuously charged with a feed composed of 12 parts by weight of a functionalized rubber, 55.5 parts by weight of styrene, 17.5 parts by weight of acrylonitrile and 15 parts by weight of ethyl benzene at a rate of 900 g/hr. The initiator, 1,1-di(t-butyl peroxy) cyclohexane and is added to the top of the first reactor. N-dodecylmercaptan (nDM)(chain transfer agent) is added to optimize the rubber particle sizing and the matrix molecular weight. The functionalized rubber is a styrene/butadiene rubber containing 20 weight percent styrene, functionalized with 2,2,6,6-tetramethyl-1-[1-[4-(oxiranylmethoxy)phenyl]ethoxy]-piperidine and having a

solution viscosity of 52 cps. After passing through the 3 reactors, the polymerization mixture is guided to a separation and recovery step using a preheater followed by a devolatilizing extruder. Finally the molten resin is stranded, cooled and cut in granular pellets.

Solution viscosity is measured in 5 wt. percent solution in styrene at 25°C. RPS (rubber particle size) is measured using Coulter Counter (20µm orifice). SB (styrene-butadiene) block copolymers are produced according to the process described in US Patent 5,721,320 (Priddy).

Intrinsic Gloss is determined by 60° Gardner gloss on specimens prepared from molded samples, 30 minutes after molding, according to ISO 2813 with "Dr. Lange RB3" reflectometer.

Intrinsic gloss specimens were molded on an a DEMAG injection molding machine model D 150-452, having the following molding conditions: Barrel temperature settings of 210, 215, and 220°C; Nozzle temperature of 225°C, Mold temperature of 30°C; Injection pressure: 1500 bar; Holding pressure 50 bar; Holding time 6 seconds; Cavity switch pressure: 200 bar; Cooling time: 30 seconds; and injection speed: 10 cubic centimeters per second (cm<sup>3</sup>/s).

The dimensions of the molded plaque are 64.2 mm x 30.3 mm x 2.6 mm. Intrinsic gloss is measured in the center of the plaque on the surface at which the pressure is measured. The materials are injected through one injected point located in the middle of the short side of the mold. During injection molding, the injection pressure switches to holding pressure when the cavity pressure reaches the pre-set value. The pressure transducer is located at a distance of 19.2 mm from the injection point.

The polishing of the mold is according to SPI-SPE1 standard of the Society of Plastic Engineers.

The following Table contains further details with respect to run conditions (different initiator and/or chain transfer agent amounts) and properties. From the Table it is obvious that the RPS is larger for Comparative Example A having a functionalized rubber with a solution viscosity greater than 50 cps than Examples 1 to 3 in the application in which the rubbers have a solution viscosity less than 50 cps, the larger particle size is reflected in a lower intrinsic gloss.

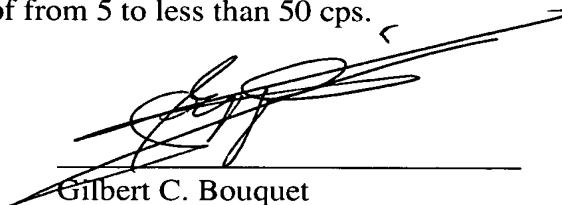
Run	Initiator top R1 (ppm)	Comparative Example A		RPS (µm)	Intr.Gloss (%)
		nDM top R1 (ppm)	nDM top R2 (ppm)		
1	100	250	1000	0.61	67
2	100	250	1200	0.63	64
3	90	250	1200	0.66	66
4	90	200	1200	0.59	69
5	90	150	1600	0.75	61

### Conclusions

(1) From the data presented in Figure 1, a rubber having a Mw of 3930 kg/mole would have a solution viscosity significantly lower than 5 cps.

(2) An ABS produced by the process of the invention with the exception that the solution viscosity of the functionalized rubber is outside the range of from 5 to less than 50 cps does not provide the desirable higher gloss as do ABS products made by the process of the present invention that utilize functionalized rubbers having a solution viscosity within the claimed range of from 5 to less than 50 cps.

Further affiant sayeth not.



Gilbert C. Bouquet

Sworn to and subscribed before me this 10 day of October, 2007.

XXXXXXXXXXXX  
(Notary Public)

(~~SEAL~~)

\*Subscribing Witness Affidavit  
Execution Form attached



## ⑫ 公開特許公報(A) 平4-88006

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

C 08 F 287/00

識別記号

MQX

庁内整理番号

7142-4J

④ 公開 平成4年(1992)3月19日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 11 頁)

⑭ 発明の名称 高光沢耐衝撃性芳香族ビニル系樹脂組成物

⑯ 特 願 平2-201786

⑰ 出 願 平2(1990)7月30日

⑱ 発 明 者 平 尾 孝 見 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社  
内

⑲ 発 明 者 川 田 隆 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社  
内

⑲ 発 明 者 吉 沢 正 夫 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社  
内

⑳ 出 願 人 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号

㉑ 代 理 人 弁理士 奥山 尚男 外2名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

高光沢耐衝撃性芳香族ビニル系樹脂組成物

## 2. 特許請求の範囲

スチレンーブタジエン系ブロック共重合体の存在下に、芳香族ビニル化合物を重合して得た共重合体ゴム相を分散粒子として含有する芳香族ビニル系樹脂組成物において、

a) 上記スチレンーブタジエン系ブロック共重合体が、

ポリスチレン換算重量平均分子量が250,000以上で、25℃で測定した5重量%スチレン溶液の粘度が50~100センチポイズ、全スチレン含量が25~45重量%であるポリスチレンブロック部を含有する共重合体(A) 30~95重量%と、

ポリスチレン換算重量平均分子量が200,000未満で、全スチレン含量が15~35重量%であるポリスチレンブロック部を含有する共重合体(B) 70~5重量%、

との混合物であり、

b) 得られる樹脂中のゴム含量が3~25重量%であり、かつ、

c) 樹脂中に分散したゴム粒子が、

① コア・シェル構造またはコア・シェル構造と球状構造の混合状態で、平均粒子径が0.1~0.6 μm の粒子であるか、

または、

② コア・シェル構造またはコア・シェル構造と球状構造の混合状態で平均粒子径が0.1~0.6 μm の粒子と、サラミ構造を有し平均粒子径が0.3~2 μm の粒子とが共存する構造形態を有する、

ことを特徴とする高光沢耐衝撃性芳香族ビニル系樹脂組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

## a. 産業上の利用分野

本発明は、高光沢耐衝撃性芳香族ビニル系樹脂組成物に関し、さらに詳しくは、特定のスチレンーブタジエン系ブロック共重合体の存在下に、芳香族ビニル化合物をグラフト重合し、得られる樹脂中の分散ゴム粒子を特定の粒子径および特定の粒子形態に

調節し、それによって得られる耐衝撃性および外観特性に優れた耐衝撃性芳香族ビニル系樹脂組成物に関する。

#### b. 従来の技術

一般に、スチレン系樹脂などの芳香族ビニル系樹脂は、成形時の流れ易さ、成形品の透明性および表面の光沢などが良好であるという多くの優れた性質をもっているが、耐衝撃性に劣るという大きな欠点がある。

この欠点を改良する方法として、例えば①樹脂中にゴム状重合体を機械的にブレンドする方法、②ゴム状重合体に芳香族ビニル化合物(例えばスチレン)をグラフト重合する方法などが知られている。

特に、前記②ゴム状重合体に芳香族ビニル化合物をグラフト重合する方法は、一般に塊状重合法あるいは塊状・懸濁重合法によって行われ、例えばゴム状重合体としてポリブタジエンゴム、芳香族ビニル化合物としてスチレンを用いたものは、耐衝撃性ポリスチレン樹脂として知られており、この樹脂はテレビ、ラジオ、ビデオ、クリーナーなどの家庭用電

気製品のハウジングや電気冷蔵庫の内箱の素材として広く使用されている。この場合、実用上耐衝撃性に優れることはもちろんであるが、同時に表面光沢の優れていることが望まれる。

一般に、上記方法で製造された樹脂の耐衝撃性は、ゴム状重合体の量を増すか、または分散粒子の粒子径を大きくすることによって改良することができるが、この場合表面光沢が悪化する。

一方、ゴム状重合体の量を減らすか、または分散ゴム粒子の粒子径を小さくすることによって、表面光沢を向上させることができるが、この場合耐衝撃性は著しく低下する。

このように、耐衝撃性と表面光沢は相反する特性であるため、高い耐衝撃性を維持し、かつ優れた表面光沢を有する耐衝撃性芳香族ビニル系樹脂を得ることは困難であった。

従来、これら耐衝撃性芳香族ビニル系樹脂の特性を改良する方法として、特公昭61-50488号、特開昭59-20334号、特開昭60-203618号などにより、ポリブタジエンの溶液粘度、ミクロ構造、分岐構造

- 3 -

などの特性を特定のものにすることが提案されている。しかしこれらの方法について詳細に検討してみると、確かに従来のポリブタジエンを用いた場合に比べて光沢は改良されるが、耐衝撃性については実用的に満足のものとは得られていない。

一方、特公昭42-17492号、特公昭48-18594号、特開昭61-143415号、特開昭63-48317号、特開昭63-165413号などでは、芳香族ビニル系樹脂と強い親和性を有するスチレン-ブタジエンブロック共重合体を使用する方法が提案されている。これらの方法によると、得られる樹脂の光沢は改良されるが、耐衝撃性が著しく低下することが多く、耐衝撃性と光沢のバランスが不十分であり、耐衝撃性の低下をいかに抑えるかが課題であった。

#### c. 発明が解決しようとする課題

本発明者らは、このような事情に鑑み、耐衝撃性と光沢を高度にバランスさせた耐衝撃性芳香族ビニル系樹脂を得ることを目的として鋭意検討した結果、特定の構造を有するスチレン-ブタジエン系ブロック共重合体の存在下に、芳香族ビニル化合物をラジ

- 4 -

カル重合し、かつ、得られる樹脂中の分散ゴム粒子を特定の粒子径範囲におよび粒子形態に調節することにより、上記技術的課題を解決できることを見出し、本発明に到達した。

#### d. 課題を解決するための手段

本発明は、スチレン-ブタジエン系ブロック共重合体の存在下に、芳香族ビニル化合物を重合して得た共重合体ゴム相を分散粒子として含有する芳香族ビニル系樹脂組成物において、

a) 上記スチレン-ブタジエン系ブロック共重合体が、

ポリスチレン換算重量平均分子量が250,000以上で、25℃で測定した5重量%スチレン溶液の粘度が50~100センチポイズ、全スチレン含量が25~45重量%であるポリスチレンブロック部を含有する共重合体(A) 30~95重量%と、

ポリスチレン換算重量平均分子量が200,000未満で、全スチレン含量が15~35重量%であるポリスチレンブロック部を含有する共重合体(B) 70~5重量%、

- 5 -

- 6 -



との混合物であり、

b) 得られる樹脂中のゴム含量が3～25重量%であり、かつ、

c) 樹脂中に分散したゴム粒子が、

① コア・シェル構造またはコア・シェル構造と球状構造の混合状態で、平均粒子径が $0.1 \sim 0.6 \mu\text{m}$ の粒子であるか、

または、

② コア・シェル構造またはコア・シェル構造と球状構造の混合状態で平均粒子径が $0.1 \sim 0.6 \mu\text{m}$ の粒子と、サラミ構造を有し平均粒子径が $0.3 \sim 2 \mu\text{m}$ の粒子とが共存する構造形態を有する、ことを特徴とする高光沢耐衝撃性芳香族ビニル系樹脂組成物を提供するものである。

まず、本発明の特定構造を有するスチレンーブタジエン系ブロック共重合体について述べる。

スチレンーブタジエン系ブロック共重合体は、スチレンーブタジエン系ブロック共重合体(A)とスチレンーブタジエン系ブロック共重合体(B)との混合物である。

- 7 -

好ましくない。

共重合体(A)のブタジエン部分の平均ビニル結合含量は、好ましくは35重量%以下、より好ましくは25重量%以下である。35重量%を越えると耐衝撃性が劣る。製造上からみて下限は10重量%が限度である。

共重合体(A)のポリスチレンブロック含量は、全スチレン含量に対して好ましくは85%以上である。ポリスチレンブロック含量が全スチレン含量の85%未満の場合は、スチレンとブタジエンのランダム結合が多くなり、得られる樹脂の耐衝撃性が劣る。

共重合体(A)のポリスチレン換算重量平均分子量( $\overline{M}_w$ )と数平均分子量( $\overline{M}_n$ )の比( $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ )は特に限定されないが、好ましくは $1.2 \sim 1.9$ 、さらに好ましくは $1.3 \sim 1.7$ である。 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ が $1.2$ 未満では、得られる樹脂の耐衝撃性が劣る傾向がある。

また、共重合体(A)のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によって得られるピーク分子量(PM)とポリスチレン換算重量平均分子量( $\overline{M}_w$ )

共重合体(A)、(B)としては、ポリスチレンブロック部を含有するA-B型のブロック共重合体为好適に用いられる。

共重合体(A)のポリスチレン換算重量平均分子量( $\overline{M}_w$ )は250,000以上、好ましくは300,000以上である。250,000未満ではゴム粒子の粒径が大きくならなかったり、棒状の粒子が生成する場合があります好ましくない。

共重合体(A)の25℃で測定した5重量%スチレン溶液の粘度は、50～100センチポイズ、好ましくは60～90センチポイズ、さらに好ましくは60～80センチポイズである。50センチポイズ未満では、耐衝撃性が劣り、100センチポイズを越える場合は、分散ゴム粒子の粒径が不揃いになり、得られる樹脂の光沢が劣る。

共重合体(A)の全スチレン含量は、25～45重量%、好ましくは25～35重量%である。25重量%未満では、コア・シェル構造が生成せず、サラミ構造のみとなる場合があります、45重量%を越える場合は、コア・シェル構造が生成せず球状構造のみとなる場合があります

- 8 -

との比( $PM/\overline{M}_w$ )も特に限定されないが、好ましくは $1.04 \sim 1.30$ 、さらに好ましくは $1.05 \sim 1.25$ である。 $PM/\overline{M}_w$ が $1.04$ 未満の場合は、得られる樹脂の耐衝撃性が劣る傾向がある。通常の重合法では $PM/\overline{M}_w$ の値は回分式重合では $0.9 \sim 1.0$ 、連続式重合では $0.7 \sim 0.8$ である。

共重合体(B)のポリスチレン換算重量平均分子量( $\overline{M}_w$ )は200,000未満であり、好ましくは50,000～180,000、さらに好ましくは80,000～150,000である。200,000以上では5重量%スチレン溶液の粘度が高くなりすぎ、所望の粒径が得られない場合がある。

共重合体(B)の全スチレン含量は、15～35重量%である。15重量%未満では、得られる樹脂の光沢が劣り、35重量%を越えると、得られる樹脂の耐衝撃性が劣る。

共重合体(B)のポリスチレンブロック含量は、全スチレン含量に対して好ましくは50%以上である。ポリスチレンブロック含量が全スチレン含量の50%未満の場合は、分散ゴム粒子が不揃いになり、得ら

- 9 -

- 10 -

れる樹脂の光沢が劣る場合がある。

なお、共重合体(B)の25℃で測定した5重量%スチレン溶液粘度は、好ましくは30センチポイズ以下であり、さらに好ましくは3～15センチポイズ、特に好ましくは5～12センチポイズである。30センチポイズを越える場合は、HIPS重合時ゴムの粘度が高くなりすぎ、分散ゴム粒子の相転不良を起こしたり、粒子径が揃いになるなど、得られる樹脂の光沢が劣る傾向にある。

共重合体(B)のブタジエン部分の平均ビニル結合含量は特に規定しないが好ましくは35重量%以下であり、さらに好ましくは14～25重量%である。35重量%を越える場合は、光沢は良好であるが特に低温での耐衝撃性が劣る。

前記スチレン-ブタジエン系ブロック共重合体は、有機リチウム触媒を用いて炭化水素溶媒中において以下に示すごとき方法によって得られるが、その製法はこれに限定されない。

また、スチレン-ブタジエン系ブロック共重合体のブタジエン部分に、30重量%以下であればイソプ

レンユニットを含むものも使用できる。

上記スチレン-ブタジエン系ブロック共重合体の好ましい製造方法の1つは、炭化水素溶媒中で有機リチウム化合物を開始剤として、ブタジエン/スチレンとスチレンを逐次的にブロック共重合する方法である。

上記炭化水素溶媒は特に限定されないが、重合条件下で液状である脂肪族、脂環族および芳香族炭化水素化合物を使用することができる。好ましい炭化水素溶媒としては、ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、イソオクタン、n-デカン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン、ベンゼン、ジエチルベンゼンなどを挙げることができ、これらは1種のみならず2種以上の混合物であってもよい。

また、上記有機リチウム化合物は、少なくとも1個のリチウム原子が炭化水素に結合したものであり、例えばメチルリチウム、エチルリチウム、n-プロピルリチウム、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、t-ブチルリチウム、n-ヘキシルリチウム、シクロヘキシルリチウム、リチウムベンゼン、

- 1 1 -

リチウムナフタレン、1,4-ジリチオブタン、1,5-ジリチオペンタン、1,10-ジリチオデカン、1,3,5-トリリチオシクロヘキサンなどであり、好ましい例としてはn-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、t-ブチルリチウムなどのモノリチウム炭化水素化合物が挙げられる。

上記共重合体の製造にあたっては、好ましくは製造される共重合体中のブタジエン部分の平均ビニル結合含量が35重量%を越えない範囲で、エーテルや第3級アミン化合物を添加することができる。添加することができるエーテルおよび第3級アミンの具体例としては、エチルエーテル、テトラヒドロフラン-ジオキサン、エチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチルアミン、ピリジン、NNN'-N'-テトラメチルエチレンジアミンなどが挙げられる。

共重合体(A)は特定の構造を有するものであるため、その好ましい製造法の一つとしては、炭化水素溶媒中で有機リチウム化合物を開始剤として、ブタジエンとスチレンを逐次的にブロック共重合するに

- 1 2 -

際し、(i)-SO<sub>3</sub>K基または-OSO<sub>3</sub>K基(Kはカリウム金属原子を示す。)を有するアニオン性界面活性剤の1種以上、および(ii)一般式:CH<sub>2</sub>=C=CHR(式中Rは水素原子または1～3個の炭素原子を含むアルキル基を表わす。)で表わされる1,2-ジエン化合物の1種以上を共存させる方法が挙げられる。

この製造方法によると、1,2-ジエン化合物と-SO<sub>3</sub>K基、または-OSO<sub>3</sub>K基を有するアニオン性界面活性剤の量を調節することによって、好ましい分子量分布 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ とGPCによるピーク分子量(PM)と $\overline{M}_w$ の比(PM/ $\overline{M}_w$ )を有するスチレン-ブタジエン系ブロック共重合体(A)を得ることができる。

上記-SO<sub>3</sub>K基あるいは-OSO<sub>3</sub>K基を有するアニオン性界面活性剤としては、以下の如き化合物がある。

(a) アルキルアリアルスルホン酸カリウム塩;

ドデシルベンゼンスルホン酸塩、テトラデシルベンゼンスルホン酸塩、ヘキサデシルベンゼンスルホン酸塩、オクタデシルベンゼンスルホン酸塩、ジブチルナフタリンスルホン酸塩、n-ヘキシルナフタリンスルホン酸塩、ジブチルフエニルスル

- 1 3 -

- 1 4 -

ホン酸塩、ナフタリンスルホン酸塩のホルマリン縮合物など。

これらのうち好ましいものは、ドデシルベンゼンスルホン酸カリウム、テトラデシルベンゼンスルホン酸カリウム、ヘキサデシルベンゼンスルホン酸カリウムおよびオクタデシルベンゼンスルホン酸カリウムである。

(b) アミド結合を有するスルホン酸カリウム塩；

N-メチル-N-オレイルタウレート、N-メチル-N-ラウリルタウレート、N-フェニル-N-ステアリルタウレート、N-メチル-N-メタンスルホン酸塩ラウリルアミドなど。

これらのうち好ましいものは、N-メチル-N-メタンスルホン酸カリウムラウリルアミドである。

(c) エステル結合を有するスルホン酸カリウム塩；

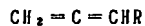
オキシエタンスルホン酸とオレイン酸との縮合物の塩 ( $C_{17}H_{33}COOCH_2CH_2SO_3K$ )、

スルホコハク塩ジオクチル塩、スルホマレイン酸ジオクチル塩など。

- 15 -

メチレングリコール硫酸エステルのカリウム塩である。

また、これら  $-SO_3K$  基あるいは  $-OSO_3K$  基を有するアニオン性界面活性剤と同時に使用する一般式；



〔式中、R は水素原子または 1～3 個の炭素原子を含むアルキル基を表わす。〕

で表わされる 1, 2-ジエン化合物の例としては、プロパジエン、1, 2-ブタジエンなどが挙げられる。

上記共重合体(B)は、前記のスチレン-ブタジエン系ブロック共重合体の製造方法によって製造することができる。

共重合体(A)と(B)の比率は、共重合体(A)が30～95重量%あり、好ましくは50～95重量%である。共重合体(A)が30重量%未満になると、分散ゴム粒子が相転不良を起こしたり、粒子径が不揃いになるなど、得られる樹脂の光沢が劣る傾向にある。また95重量%を越えると、衝撃強度が低下する場合があ

- 17 -

これらのうち好ましいものはスルホコハク酸ジオクチルのカリウム塩である。

(d) 高級アルコール硫酸エステルのカリウム塩；

ラウリルアルコールの硫酸エステル塩、オレインアルコールの硫酸エステル塩、ステアリルアルコールの硫酸エステル塩など。

これらのうち好ましいものは、ラウリルアルコールの硫酸エステルのカリウム塩である。

(e) エステル結合を有する硫酸エステルのカリウム塩；

ラウロイルトリメチレングリコール硫酸エステル塩 ( $C_{11}H_{23}COOCH_2CH_2CH_2OSO_3K$ )、

カプロイルエチレングリコール硫酸エステル塩 ( $C_5H_{11}COOCH_2CH_2OSO_3K$ ) など。

そのほか、ポリオキシエチレンアルキルエーテルの硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルの硫酸エステル塩などの種々の硫酸エステル塩およびスルホン酸塩を使用することができる。

これらのうち好ましいものは、ラウロイルトリ

- 16 -

る。

本発明においては、得られる樹脂中のゴム含量が3～25重量%になるようにする。ゴム含量が3重量%未満の場合、得られる樹脂の衝撃強度が低下し、ゴム含量が25重量%を越えると、グラフト重合溶液の粘度が非常に高くなり実際にグラフト重合することが困難となる。

さらに本発明においては、樹脂中に分散したゴム粒子が、

① コア・シェル構造またはコア・シェル構造と球状構造の混合状態で、平均粒子径が0.1～0.6  $\mu m$ 、好ましくは0.2～0.4  $\mu m$  の粒子であるか、または、

② コア・シェル構造またはコア・シェル構造と球状構造の混合状態で平均粒子径が0.1～0.6  $\mu m$ 、好ましくは0.2～0.4  $\mu m$  の粒子と、サラミ構造を有し平均粒子径が0.3～2  $\mu m$ 、好ましくは0.3～1.5  $\mu m$ 、さらに好ましくは0.3～0.6  $\mu m$  の粒子とが共存する構造形態を有するように、ゴム粒子の粒子径を調節する。

- 18 -

コア・シェル構造、またはコア・シェル構造と球状構造の混合状態で平均粒子径が $0.1\ \mu\text{m}$ 未満では、得られる樹脂の耐衝撃性が劣り、 $0.6\ \mu\text{m}$ を越えると剛性が低下する傾向にある。

また、コア・シェル構造またはコア・シェル構造と球状構造の混合状態で平均粒子径が $0.1\sim 0.6\ \mu\text{m}$ の粒子とサラミ構造を有し平均粒子径が $0.3\sim 2\ \mu\text{m}$ の粒子とが共存する構造形態において、サラミ構造の平均粒子径が $0.3\ \mu\text{m}$ 未満では低温での耐衝撃性が劣る傾向があり、 $2\ \mu\text{m}$ を越えると表面光沢が低下する傾向にある。

本発明においては、上記の(a)コア・シェル構造またはコア・シェル構造と球状構造の混合粒子と(b)サラミ構造粒子の比率は特に限定しないが、好ましくは粒子(b)を60重量%未満さらに好ましくは40重量%未満に調節する。粒子(b)が60重量%を越えると表面光沢が劣る傾向になる。

本発明で、コア・シェル構造を有する粒子は、  
Die Angewandte Makromolekulare chemie  
58/59 (1977) P175~198 に準じた形態観察で確認

- 19 -

ある。

上記スチレン-ブタジエン系ブロック共重合体と芳香族ビニル化合物の混合割合は、前者が3~25重量%、好ましくは6~20重量%、さらに好ましくは10~13重量%、後者が97~75重量%、好ましくは94~80重量%、さらに好ましくは90~87重量%である。スチレン-ブタジエン系ブロック共重合体の使用量が3重量%未満では、得られる樹脂の耐衝撃性が低下し、本発明の目的を達成し難く、25重量%を越えるとグラフト重合溶液の粘度が非常に高くなるため、実際的にグラフト重合することが困難となる。

上記特定のスチレン-ブタジエン系ブロック共重合体に芳香族ビニル化合物をラジカル重合する方法は、特に限定されるものではない。例えば、上記スチレン-ブタジエン系ブロック共重合体を溶解した芳香族ビニル化合物溶液を塊状重合するか、塊状重合-懸濁重合を組み合わせてラジカル重合する方法により実施することができる。

塊状重合によってスチレン-ブタジエン系ブロック共重合体と芳香族ビニル化合物をラジカル重合す

できる、シェルがスチレン-ブタジエン系ブロック共重合体ゴムでコアが芳香族ビニル重合体の構造のものである。

ゴム粒子の粒子径の調節は、重合槽の攪拌装置の形状、攪拌機の回転数、攪拌時間、重合温度などの種々の要因によって左右され、一義的に決定することはできないが、一般にグラフト重合時の攪拌において、ゴムに対して応力のかかるような条件、例えば、回転数を上げることにより、粒子径を小さくすることによって行なうことができる。

本発明の組成物は、上記特定のスチレン-ブタジエン系ブロック共重合体を使用し、これに芳香族ビニル化合物をグラフト重合することによって製造される。

上記芳香族ビニル化合物の例としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルナフタレン、ビニルエチルベンゼン、ビニルキシレンなどを挙げることができるが、好ましくはスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレンであり、さらに好ましくはスチレンで

- 20 -

る場合には、スチレン-ブタジエン系ブロック共重合体を芳香族ビニル化合物に溶解させ、次いで必要に応じて分子量調節剤を添加する。

分子量調節剤としては、例えば $\alpha$ -メチルスチレンダイマー、 $n$ -デシルメルカプタン、tert-ドデシルメルカプタン、1-フェニルブテン-2-フルオレン、ジペンテン、クロロホルムなどのメルカプタン類、テルペン類、ハロゲン化合物などが用いられる。

また、得られる樹脂の成形加工性を向上させるために、一般的な滑剤を加えることができる。その例としては、ステアリン酸ブチル、フタル酸ブチルなどのエステル系滑剤、ミネラルオイル、パラフィンワックスなどの従来の樹脂加工において用いられる滑剤を使用することができる。

これら分子量調節剤および滑剤を重合体溶液に溶解したのち、開始剤として、例えばベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、キュメンハイドロパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ジイソプロ

- 21 -

- 22 -

ビルバーオキシジカーボネート、tert-ブチルパーオキシアセテート、ジ-tert-ブチルパーオキシイソフタレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサシロキサンまたはアゾビスイソブチロニトリルなどを添加して、不活性ガス雰囲気下で、反応温度を60~200℃にして攪拌しながら反応を完結させる。また、無触媒で熱重合する場合は、通常100~200℃において加熱重合し、反応を完結させる。

上記塊状重合反応中においては、通常、芳香族ビニル化合物の重合率が約30%になるまでは効果的に攪拌することが好ましく、特に本発明においては、スチレン-ブタジエン系ブロック共重合体の粒子径が本発明の範囲内となるように攪拌を調整する必要がある。一方、芳香族ビニル化合物の重合率が約30%を越えて進んだのちは、攪拌を緩和することが好ましい。

またこの際、重合系の粘度を低下させるために、トルエン、エチルベンゼン、キシレンなどの炭化水素溶媒を加えてもよい。

- 23 -

また、上記各重合法で得られた樹脂には、既知の酸化防止剤、例えば2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2-(1-メチルシクロヘキシル)4, 6-ジメチルフェノール、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス-(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)、ジラウリルチオジプロピオネート、トリス(ジノニルフェニル)ホスファイト、ワックス；既知の紫外線吸収剤、例えばp-tert-ブチルフェニルサリシレート、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-(2'-ヒドロキシ-4'-n-オクトキシフェニル)ベンゾチアゾール；既知の滑剤、例えばパラフィンワックス、ステアリン酸、硬化油、ステアロアミド、メチレンビスステアロアミド、n-ブチルステアレート、ケトンワックス、オクチルアルコール、ラウリルアルコール、ヒドロキシステアリン酸トリグリセリド；既知の難燃剤、例えば酸化アンチモン、水酸化アルミニウム、硼酸亜鉛、トリクレジルホスフェート、塩素化パラフィン、テトラプロモブタン、

- 25 -

重合終了後、ベント式ルーダーまたはスチームストリッピングなどによって、脱モノマー、脱溶媒することにより、モノマーおよび溶媒が回収される。

塊状重合-懸濁重合の組み合わせによってラジカル重合する場合においては、まずモノマー(芳香族ビニル化合物)の約10~45重量%が重合体に転化するまで塊状重合を行なったのち、反応溶液をポリビニルアルコール、ポリメタクリル酸塩、第三磷酸カルシウムなどの懸濁安定剤を溶解した水溶液中に分散させ、懸濁状態を保ちながら反応温度を60~160℃にして重合を完結させる。重合終了後、懸濁安定剤を重合に水洗して除去し乾燥したのち、芳香族ビニル系樹脂を回収する。

なお、上記塊状重合あるいは塊状-懸濁重合によりラジカル重合する場合は、使用するモノマーの50重量%以上が上記芳香族ビニル化合物であることが好ましく、モノマーの50重量%未満を該化合物以外のアクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリル酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチルなどの脂肪族ビニル化合物で置き換えてもよい。

- 24 -

ヘキサプロモベンゼン、テトラプロモビスフェノールA；既知の帯電防止剤、例えばステアロアミドプロピルジメチル-β-ヒドロキシエチルアンモニウムニトレート；既知の着色剤、例えば酸化チタン、カーボンブラック、その他の無機あるいは有機顔料；既知の充填剤、例えば炭酸カルシウム、クレー、シリカ、ガラス繊維、ガラス球、カーボン繊維などを必要に応じて添加することができる。

#### e. 実施例

以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

なお、実施例中、部および%は特に断わらない限り、重量部および重量%を示す。

また、実施例中に示すデータは、下記の方法に従って測定した。

スチレン-ブタジエン系ブロック共重合体のブタジエン部分のミクロ構造は、赤外法により、スチレン溶液粘度(SV)はキャノンフェンスケ型粘度計により測定した。

- 26 -

スチレン-ブタジエン系ブロック共重合体の結合スチレン含量 ( $B' d-ST$ ) は、波数  $699\text{ cm}^{-1}$  におけるフェニル基による赤外線吸収ピークの強度を測定し、予め求めておいた検量線からその量を求めた。

また、スチレン-ブタジエン系ブロック共重合体の分子量および分子量分布は、東洋曹達工業製 HLC-802A 型 GPC を用い、次の条件で測定した。

カラム ; 東洋曹達工業製カラム

GMHXL  $\times 2$  本

移動相 ; テトラヒドロフラン

試料濃度 ; 0.1 重量%

測定温度 ;  $40^\circ\text{C}$

検知器 ; 示差屈折計

$\overline{M_w}/\overline{M_n}$  および PM は、標準ポリスチレン換算した  $\overline{M_w}/\overline{M_n}$ 、PM をそれぞれ求めて計算した。スチレン-ブタジエン系ブロック共重合体のブロックスチレン含量は、 $^1\text{H-NMR}$  にて Rubb, Chem. Tech., 54, 685 (1981) に従い測定し、算出した。

得られた樹脂の物性は、次の方法に従って測定した。

- 27 -

ージ-tert-ブチル-4-メチルフェノールをポリマーに対して 0.5 % の割合で添加してからスチームストリッピングにより溶媒を除去し、 $100^\circ\text{C}$  の熱ロールにて乾燥してブロックポリマー A を得た。

次いで、内容積 50 l のジャケット・攪拌機付反応機にシクロヘキサン 18 kg、ブタジエン 2.4 kg、スチレン 0.07 kg およびテトラヒドロフラン 0.9 g を仕込み、温度を  $45^\circ\text{C}$  に調節したのち、n-ブチルリチウム 2.55 g を添加して重合した。最高温度に達してから 10 分後にスチレン 0.33 kg を添加し、さらに 30 分間重合を継続した。このポリマー溶液に、安定剤として 2, 6-ージ-tert-ブチル-4-メチルフェノールを、ポリマーに対して 0.5 % の割合で添加してからスチームストリッピングにより溶媒を除去し、 $100^\circ\text{C}$  の熱ロールにて乾燥してブロックポリマー B を得た。

このブロックポリマー A/B を 6/4 の重量比で混合したブロックポリマー 10 部とスチレン 90 部を均一に溶解した。

この溶液を内容積 10 l のジャケット・攪拌機付反

アイゾット衝撃強度 (IMP) ( $\frac{1}{4}$  インチ、ノッチ付き) ; 8 oz 射出成形機を用い、シリンダー温度  $200^\circ\text{C}$  で成形して得られた成形品について、ASTM D-256 に準じて測定した。

光沢 ; (GL) 8 oz 射出成形機を用い、シリンダー温度  $200^\circ\text{C}$  で成形して得られた成形品について、ASTM D-523 に準じて測定した。

分散ゴム粒子の構造および粒子径 ; 得られた樹脂をオスミウムで染色したのち、透過型電子顕微鏡で写真を取り、分散ゴム粒子の構造を確認、また 1000 個の粒子につき、粒子径を測定した。

#### 実施例 1

内容積 50 l のジャケット・攪拌機付反応機にシクロヘキサン 18 kg、ブタジエン 2.1 kg、テトラヒドロフラン 0.9 g、1, 2-ブタジエン 0.4 g およびドデシルベンゼンスルホン酸カリウム 0.5 g を仕込み、温度を  $45^\circ\text{C}$  に調節したのち、n-ブチルリチウム 1.47 g を添加して重合した。最高温度に達してから 15 分後にスチレン 0.9 kg を添加し、さらに 30 分間重合を継続した。このポリマー溶液に、安定剤として 2, 6

- 28 -

応機に移し、tert-ドデシルメルカプタン 0.05 部を添加し、 $105^\circ\text{C}$  でスチレンの重合率が約 30 % になるまで重合した。なお、このときの攪拌は、450 rpm の回転数で行なった。次いで、この重合溶液 100 部当たり 0.05 部のジクミルパーオキサイドを添加し、さらに懸濁安定剤として第三燐酸カルシウム 3 部、界面活性剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.005 部を含む水 150 部を加え、攪拌下に溶液を懸濁させた。この懸濁混合物を攪拌しつつ  $120^\circ\text{C}$  にて 4 時間、 $140^\circ\text{C}$  にて 4 時間加熱して重合した。得られたビーズ状の樹脂を分別し、水洗処理したのち、熱風乾燥し、次いで押出機を用いてペレット化した。かくして得られた耐衝撃性スチレン樹脂を射出成形して物性測定用の試験片とした。各物性の測定結果を表-2 に示す。

#### 実施例 2 ~ 7 および比較例 1 ~ 7

使用する薬品の量および比率を変える以外は実施例 1 に準じて表-1 に示す各々のブロックポリマー (A, B) を得、これらを表-1 に示す重量比で混合したブロックポリマー 10 部とスチレン 90 部を均一に溶

- 29 -

- 30 -

解し、実施例 1 の方法に準じて重合し、得られた樹脂の物性の測定結果を表-2 に示す。

- 3 1 -

表 - 1

	ブロック共重合体 (A)						ブロック共重合体 (B)				共重合体	
	$\overline{Mw}$ $\times 10^4$	SV	B' d-ST %	$\overline{Mw}/\overline{Mn}$	PM/ $\overline{Mw}$	STブロック率 %	$\overline{Mw}$ $\times 10^4$	B' d-ST %	STブロック率 %	A/B 重量比		
		CP										
実施例 1	42.5	65	30	1.8	1.13	93	12.1	20	81	0.6/0.4		
実施例 2	43.5	62	35	1.8	1.10	95	12.1	20	81	0.9/0.1		
実施例 3	41.0	68	25	1.6	1.11	94	12.0	20	91	0.8/0.2		
実施例 4	40.0	60	29	1.5	1.10	95	13.0	20	85	0.7/0.3		
実施例 5	40.0	60	29	1.5	1.10	95	14.4	30	92	0.7/0.3		
実施例 6	46.0	90	30	2.1	1.13	93	12.0	18	89	0.5/0.5		
実施例 7	32.0	57	25	1.3	1.06	97	14.0	30	92	0.7/0.3		
比較例 1	40.0	60	29	1.5	1.10	95	13.0	20	85	0.2/0.8		
比較例 2	35.0	33	50	1.6	1.13	93				1.0/0		
比較例 3	40.0	60	29	1.5	1.10	95	25.0	5	81	0.7/0.3		
比較例 4	23.0	33	30	1.8	1.10	95	13.0	20	85	0.7/0.3		
比較例 5	52.0	105	30	1.5	1.12	93	12.0	20	81	0.7/0.3		
比較例 6	40.0	60	29	1.5	1.10	95	25.0	20	80	0.7/0.3		
比較例 7	40.0	60	29	1.5	1.10	95	14.0	40	82	0.7/0.3		



表 - 2

	分散粒子 形態	球状・コアシェル粒子		サラミ粒子		物 性	
		粒径	比率	粒径	比率	I M P	G L
		$\mu m$	%	$\mu m$	%		%
実施例 1	球・コアシェル/サラミ	0.28	80	0.50	25	6.5	92
実施例 2	球・コアシェル	0.33	100			5.0	97
実施例 3	球・コアシェル/サラミ	0.35	98	0.55	10	5.5	96
実施例 4	球・コアシェル/サラミ	0.27	83	0.57	17	5.8	95
実施例 5	球・コアシェル/サラミ	0.30	85	0.52	15	5.7	95
実施例 6	球・コアシェル/サラミ	0.40	70	0.57	30	7.0	92
実施例 7	球・コアシェル/サラミ	0.25	82	0.48	18	5.6	97
比較例 1	球・コアシェル/サラミ	0.30	30	1.00	70	8.5	75
比較例 2	球	0.18	100			2.7	95
比較例 3	球・コアシェル/サラミ	0.30	80	1.30	20	5.6	82
比較例 4	球状/棒状					9.2	48
比較例 5	サラミ			1.20	100	8.5	72
比較例 6	球・コアシェル/サラミ	0.30	75	0.90	25	5.5	88
比較例 7	球・コアシェル	0.26	100			3.3	96

- 3 3 -

表-2に示す結果から明らかなように、実施例1～7の樹脂は、それぞれコア・シェル粒子および球状粒子構造、またはコア・シェル粒子および球状構造とサラミ構造を示し、優れた光沢を有し、かつ耐衝撃性も優れている。

一方、比較例1の樹脂は、ブロック共重合体(B)の混合割合が多く、サラミ粒子が大きく、かつ、サラミ粒子が多くなり光沢が劣っている。

比較例2の樹脂はブロック共重合体(A)の結合スチレン含量が多すぎ粒子径の小さい球状構造となり、耐衝撃性が非常に劣っている。

比較例3の樹脂は、ブロック共重合体(B)の結合スチレン含量が少なく、サラミ粒子が大きくなり光沢が劣る。

比較例4の樹脂は、ブロック共重合体(A)の分子量( $\overline{Mw}$ )が低いため光沢が非常に劣っている。

比較例5の樹脂は、ブロック共重合体(A)溶液粘度が高いため粒径が大きく不揃いになり光沢が劣っている。

比較例6の樹脂では、ブロック共重合体(B)の分

子量( $\overline{Mw}$ )が高いためサラミ構造の粒子が大きくなり光沢が劣る。

比較例7の樹脂は、ブロック共重合体(B)の全スチレン含量が多いため耐衝撃性が劣る。

#### f. 発明の効果

本発明の樹脂組成物は、高光沢かつ耐衝撃性に優れた芳香族ビニル系樹脂組成物であり、テレビ、冷蔵庫、エアコン、洗濯機などの家庭用電気機器の部品、パソコン、ワープロなどの事務機器の部品、建材、雑貨などに極めて有用である。

特 許 出 願 人 日本合成ゴム株式会社

代理人 弁理士 奥 山 尚 男



(ほか2名)

- 3 4 -

- 3 5 -